

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-133350

(43)Date of publication of application : 20.06.1986

(51)Int.Cl.

C22C 5/06
B41M 5/26
G11B 7/24

(21)Application number : 59-255308

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 03.12.1984

(72)Inventor : IKUTA ISAO

KATO YOSHIMI

MINEMURA TETSUO

ANDO HISASHI

NAKAMURA MITSUO

(54) ALLOY CAPABLE OF VARYING SPECTRAL REFLECTANCE AND RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To offer the titled alloy capable of holding spectral reflectances different partially at the same temp., by composing it of alloy contg. Ag as main constituent and specified compsn. quantities of Al, groups Ia, IIa, IVa, VIIa, VIII, Ib-Vb and rare earth element, etc.

CONSTITUTION: The titled alloy is composed of alloy contg. Ag as main component, 6W10wt% Al, $\leq 15\%$ total of \geq one kind among groups Ia, IIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib-Vb of the periodic table, and rare earth element. To a part of alloy having said chemical compsn. and different crystal structures at the first higher temp. than room temp., and the second lower temp. than the first temp. in solid state, crystal structure different from that at said second temp. and different spectral reflectance are formed by rapid cooling from the first temp. to obtain the titled alloy. By said thermal energy, alloy having spectral reflectance capable of being varied due to crystal phase variation is used as recording material favorably by utilizing the characteristic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-133350

⑪ Int. Cl.⁴C 22 C 5/06
B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

識別記号

庁内整理番号

Z-7730-4K
7447-2H
A-8421-5D

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月20日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 分光反射率可変合金及び記録材料

⑮ 特 願 昭59-255308

⑯ 出 願 昭59(1984)12月3日

⑰ 発 明 者 生 田 勲 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 加 藤 義 美 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 峯 村 哲 郎 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 安 藤 寿 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋 明夫 外2名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 分光反射率可変合金及び記録材料
特許請求の範囲

1. 銀を主成分とし、重量でアルミニウム6～10%及び周期律表のIa, IIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib～Vb, 希土類元素の1種又は2種以上を合計で15%以下を含む合金からなることを特徴とする分光反射率可変合金。
2. 固体状態で室温より高い第1の温度と該第1の温度より低い第2の温度で異なった結晶構造を有する合金表面の一部が、前記第1の温度からの急冷によつて前記第2の温度における結晶構造と異なった結晶構造を有し、他は前記第2の温度における結晶構造を有し前記急冷された結晶構造とは異なった分光反射率を有する特許請求の範囲第1項に記載の分光反射率可変合金。
3. 前記合金は金属間化合物を有する特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の分光反射率可変合金。
4. 前記第1の温度は固相変態点より高い温度で

ある特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の分光反射率可変合金。

5. 前記急冷によつて形成された結晶構造を有するものの分光反射率と非急冷によつて形成された前記低温における結晶構造を有するものの分光反射率との差が5%以上である特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の分光反射率可変合金。

6. 前記合金の分光反射率は波長400～1000nmで10%以上である特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の分光反射率可変合金。

7. 前記合金はノンバルク材である特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の分光反射率可変合金。

8. 前記合金は結晶粒径が0.1μm以下である特許請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の分光反射率可変合金。

9. 前記合金は薄膜、箔、ストリップ、粉末及び細線のいずれかである特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の分光反射率可変合金。

10. 銀を主成分とし、重量でアルミニウム6～10%及びIa, IIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib～Vb, 希土類元素の1種又は2種以上を合計で15%以下を含む合金からなることを特徴とする記録材料。

11. 固体状態で室温より高い第1の温度と該第1の温度より低い第2の温度とで異なつた結晶構造を有する合金であつて、該合金表面の少なくとも一部が前記第1の温度からの急冷によつて前記第2の温度における結晶構造と異なつた結晶構造を形成する合金組成を有する特許請求の範囲第10項に記載の記録材料。

12. 前記合金の溶湯を回転する高熱伝導性部材からなるロール円周面上に注湯してなる箔又は細線である特許請求の範囲第10項又は第11項に記載の記録材料。

13. 前記合金を蒸着又はスパッタリングによつて堆積してなる薄膜である特許請求の範囲第10項又は第11項に記載の記録材料。

14. 前記合金の溶湯を液体又は気体の冷却媒体を

可能型の大きく2つに分けられる。前者は1回の書き込みのみが可能であり、消去はできない。後者はくり返しの記録、消去が可能なる方式である。追記型の記録方法はレーザ光により記録部分の媒体を破壊あるいは成形して凹凸をつけ、再生にはこの凹凸部分でのレーザ光の干渉による光反射量の変化を利用する。この記録媒体にはTeやその合金を利用して、その溶解、昇華による凹凸の成形が一般的に知られている。この種の媒体では毒性など若干の問題を含んでいる。書き換え可能型の記録媒体としては光磁気材料が主流である。この方法は光エネルギーを利用してキュリー点あるいは補償点温度付近で媒体の局所的な磁気異方性を反転させ記録し、その部分での偏光入射光の磁気フアラデー効果及び磁気力ー効果による偏光面の回転量にて再生する。この方法は書き換え可能型の最も有望なものとして数年後の実用化を目指し精力的な研究開発が進められている。しかし、現在のところ偏光面の回転量の大きな材料がなく多層膜化などの種々の工夫をしてもS/N, C/

用いて噴霧してなる粉末である特許請求の範囲第10項又は第11項に記載の記録材料。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は新規な分光反射率可変合金及び記録材料に係り、特に光・熱エネルギーが与えられることにより合金の結晶構造の変化にともなう分光反射率変化を利用した情報記録、表示、センサ等の媒体に使用可能な合金に関する。

〔発明の背景〕

近年、情報記録の高密度化、デジタル化が進むにつれて種々の情報記録再生方式の開発が進められている。特にレーザの光エネルギーを情報の記録、消去、再生に利用した光ディスクは工業用レアルディスク、1983（光ディスクと材料）に記載されているように磁気ディスクに比べ、高い記録密度が可能であり、今後の情報記録の有力な方式である。このうち、レーザによる再生装置はコンパクト・ディスク（CD）として実用化されている。一方、記録可能な方式には追記型と書き換え

Nなどの出力レベルが小さいという大きな問題がある。その他の書き換え可能型方式として記録媒体の非晶質と結晶質の可逆的相変化による反射率変化を利用したものがある。例えばNational Technical Report Vol 29 No 5 (1983)に記載TeO_xに少量のGeおよびSnを添加した合金がある。

しかし、この方式は非晶質相の結晶化温を低く、常温における相の不安定さがディスクの信頼性に結びつく大きな問題点である。

一方、色調変化を利用した合金として、特開昭57-140845がある。この合金は(12～15)wt%Al-(1～5)wt%Ni-残Cuよりなる合金でマルテンサイト変態温度を境にして、赤から黄金色に可逆的に変化することを利用したものである。マルテンサイト変態は温度の低下にともなつて必然的に生ずる変態のため、マルテンサイト変態温度以上に保持した状態で得られる色調はマルテンサイト変態温度以下にもつてくることはできない。また逆にマルテンサイト変態温度

以下で得られる色調のものをマルテンサイト変態温度以下にすると、変態をおこして別の色調に変化してしまう。したがって、マルテンサイト変態の上下でおこる2つの色調は同一温度で同時に得ることはできない。したがってこの原理では記録材料として適用することはできない。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、同一温度で部分的に異なった分光反射率を保持することのできる分光反射率可変合金及び記録材料を提供するにある。

〔発明の概要〕

〔発明の要旨〕

本発明は、銀 (Ag) を主成分とし、重量でアルミニウム (Al) 6~10% 及び Ia, IIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib~Vb, 希土類元素の1種又は2種以上を合計で15%以下を含む合金からなることを特徴とする分光反射率可変合金にある。

即ち、本発明は、固体状態で室温より高い第1の温度 (高温) 及び第1の温度より低い温度 (低

温) 状態で異なった結晶構造を有する合金において、該合金は前記高温からの急冷によつて前記低温における非急冷による結晶構造と異なる結晶構造を有することを特徴とする分光反射率可変合金にある。

本発明合金は固相状態での加熱冷却処理により、同一温度で少なくとも2種の分光反射率を有し、可逆的に分光反射率を変えることのできるものである。すなわち、本発明に係る合金は固相状態で少なくとも2つの温度領域で結晶構造の異なった相を有し、それらの内、高温相を急冷した状態と非急冷の標準状態の低温相状態とで分光反射率が異なり、高温相温度領域での加熱急冷と低温相温度領域での加熱冷却により分光反射率が可逆的に変化するものである。また、この変化を利用して、信号、文字、図形、記号等の情報を記録、再生、消去が可能であり、記録材料としてきわめた有効である。

本発明合金の可逆的反射率の変化についてその原理を第1図を用いて説明する。第1図は Ag -

Al 二元系合金の平衡状態図を示すものであり、合金の相変態に伴う結晶構造の変化を利用して情報としての信号、文字、図形等を記録及び消去する原理を第2図によつて説明する。図の〔I〕組成の合金において、固相状態では3つの相状態がある。すなわち β 単相、 ζ 相及び $\mu + \zeta$ 相がある。結晶構造は β , μ , ζ のそれぞれの単相状態で異なり、従つてこれらの単相では当然であるが、これらの混合相によつてもこれらの光学特性も変化する。結晶構造の違いによる光学特性の違いとして分光反射率について説明する。T₁ は記録されたものが読みとれる温度を意味し、室温と考えてもさしつかえない。T₁ の平衡状態では μ -rich $\mu + \zeta$ 相であるので合金の分光反射率は μ に近い。これを T₁ まで加熱し、急冷すると ζ 相が T₁ に保持される。T₁ における ζ 相の分光反射率は $\mu + \zeta$ 相とは異なる。したがつて両相を区別することができる。また、T₂ 温度まで加熱急冷した場合でも同様なことがいえる。すなわち、急冷により β が T₂ 温度に保持されて β 相と $\mu + \zeta$ として

区別できる一般的な色調の特徴を述べると、T₁ 温度に保持後急冷した場合の T₁ での ζ 相は薄黄金色であり、 $\mu + \zeta$ 相は銀白色である。即ち $\mu + \zeta$ 相状態の合金に例えば数 μ m 径のレーザ光を照射して局部的に T₂ まで加熱した後、レーザ照射を止める。照射部は急冷され、照射部ではレーザ照射部のみ ζ 相となる。レーザ照射をしない部分は $\mu + \zeta$ 相のままであるので、T₁ において、レーザ照射部をそれ以外の部分とで分光反射率が異なり両者を区別することができる。この状態が記録の状態に相当する。一方、T₂ に加熱後急冷して、T₁ に保持されたる相状態のものを T₁ より高い T₂ に加熱すると β 相が $\mu + \zeta$ 相に変化し、T₁ の温度に戻しても $\mu + \zeta$ 相のままである。したがつて前記のようにレーザ照射で局部的に ζ 相にした部分にレーザ光を照射し、T₂ の温度に加熱すると、 ζ 相が $\mu + \zeta$ 相に変化する。その後 T₁ の温度に戻しても $\mu + \zeta$ 相の状態が保持される。すなわち、これが消去に相当する。なお ζ 相を $\mu + \zeta$ 相に変化させるには T₂ よりも高い温度

に加熱すればよいが、上限温度としては、第1図での T_e 、温度である。以上の過程は繰返し行なうことが可能であり、いわゆる書き換え可能な記録媒体として適用可能である。

以上のことは T_1 温度に加熱急冷した場合もいえる。すなわち、 β と μ と κ 相の間に記録、消去が可能である。

他の記録方法として温度 T_1 で β 相状態の試料を用いる。これに例えば数 μ m径のレーザ光を照射して、 T_1' に加熱すると、レーザ照射部は μ と κ 相に変化する。冷却して T_1 の温度でもレーザ照射部は μ と κ 相であり、レーザ未照射部の相と分光反射率が異なり区別ができる。したがって記録できることになる。消去するには試料全面を T_1 に加熱後、冷却することで可能である。このような処理をすると温度 T_1 で、全面が κ 相に変化するからである。

(合金組成)

本発明合金は、高温及び低温状態で異なつた結晶構造を有するもので、高温相の β 相からの急冷

によつてその急冷された結晶構造が形成されるものでなければならない。更に、この急冷されて形成された相は所定の温度での加熱によつて低温状態での結晶構造に変化するものでなければならない。従つて、Aは6~10重量%であり、Ia族、IIa族、IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族、Ib~Vb族、希土類元素の1種又は2種以上の合計で15重量%以下である。具体的には、Ia族はLi、IIa族はMg、Ca、IVa族はTi、Zr、Hf、Va族はV、Nb、Ta、VIa族はCr、Mo、W、VIIa族はMn、VIII族はCo、Rh、Ir、Fe、Ru、Os、Ni、Pd、Pt、Ib族はCu、Au、IIb族はZn、Cd、IIIb族はB、Ga、In、IVb族はC、Si、Ge、Sn、Pb、Vb族はP、Sb、Bi、希土類元素はY、La、Ce、Sm、Gd、Tb、Dy、Luが好ましい。特に0.1~5重量%が好ましい。これらの元素は β' から κ 相に変態する温度(T_2)を下げる。これによつて記録された情報を消去する際の加熱温度を低くできる効果がある。

(ノンバルクその製造法)

本発明合金は反射率の可変性を得るために材料の加熱急冷によつて過冷相を形成できるものが必要である。高速で情報の製作及び記憶させるには材料の加熱急冷効果の高い熱容量の小さいノンバルクが望ましい。即ち、所望の微小面積に対して投入されたエネルギーによつて実質的に所望の面積部分だけが深さ全体にわたつて基準となる結晶構造と異なる結晶構造に変り得る容積を持つノンバルクであることが望ましい。従つて、所望の微小面積によつて高密度の情報を製作するには、熱容量の小さいノンバルクである箔、膜、細線あるいは粉末等が望ましい。記録密度として、20メガビット/ cm^2 以上となるような微小面積での情報の製作には0.01~0.2 μ mの膜厚とするのがよい。一般に金属間化合物は塑性加工が難しい。従つて、箔、膜、細線あるいは粉末にする手法として材料を気相あるいは液相から直接急冷固化させて所定の形状にすることが有効である。これらの方法にはPVD法(蒸着、スパッタリング法等

)、CVD法、溶湯を高速回転する高熱伝導性を有する部材からなる。特に金属ロール円周面上に注湯して急冷凝固させる溶湯急冷法、電気メッキ、化学メッキ法等がある。膜あるいは粉末状の材料を利用する場合、基板上に直接形成するか、塗布して基板上に接着することが効果的である。塗布する場合、粉末を加熱しても反応などを起こさないバインダーがよい。また、加熱による材料の酸化等を防止するため、材料表面、基板上に形成した膜あるいは塗布層表面をコーティングすることも有効である。

箔又は細線は溶湯急冷法によつて形成するのが好ましく、厚さ又は直径0.1mm以下が好ましい。特に0.1 μ m以下の結晶粒径の箔又は細線を製造するには0.05mm以下の厚さ又は直径が好ましい。

粉末は、溶湯を気体又は液体の冷媒とともに噴霧させて水中に投入させて急冷するガイアトマイズ法によつて形成させることが好ましい。その粒径は0.1mm以下が好ましく、特に粒径1 μ m以

下の超微粉が好ましい。

膜は前述の如く蒸着、スパッタリング、CVD電気メッキ、化学メッキ等によつて形成できる。特に、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の膜厚を形成するにはスパッタリングが好ましい。スパッタリングは目標の合金組成のコントロールが容易にできる。

また、膜を記憶単位と同程度まで化学エツチングにより区切るのが有効である。

(組織)

本発明合金は、高温及び低温において異なる結晶構造を有し、高温からの急冷によつて高温における結晶構造を低温で保持される過冷相の組成を有するものでなければならない。高温では不規則格子の結晶構造を有するが、過冷相は一例としてC₆₀-C₆₀型又はD₆₀型の規則格子を有する金属間化合物が好ましい。光学的性質を大きく変化させることのできるものとして本発明合金はこの金属間化合物を主に形成する合金が好ましく、特に合金全体が金属間化合物を形成する組成が好ましい。この金属間化合物は電子化合物と呼ばれ、

以上有することが好ましい。分光反射率の差が大きければ、目視による色の識別が容易であり、後で記載する各種用途において顕著な効果がある。

分光反射させる光源として、電磁波であれば可視光以外でも使用可能であり、赤外線、紫外線なども使用可能である。

本発明合金のその他の特性として、電気抵抗率、光の屈折率、光の偏光率、光の透過率なども分光反射率と同様に可逆的に変えることができ、各種情報の記録、表示、センサー等の再生、検出手段として利用することができる。

分光反射率は合金の表面あらさ状態に関係するので、前述のように少なくとも可視光領域において10%以上有するように少なくとも目的とする部分において鏡面になっているのが好ましい。

(用途)

本発明合金は、加熱急冷によつて部分的又は全体に結晶構造の変化による電磁波の分光反射率、電気抵抗率、屈折率、偏光率、透過率等の物理的又は電気的特性を変化させ、これらの特性の変化

特に3/2電子化合物(平均外殻電子濃度 σ/a が3/2)の合金組成付近のものが良好である。

また、本発明合金は固相変態を有する合金組成が好ましく、その合金は高温からの急冷と非急冷によつて分光反射率の差の大きいものが得られる。

本発明合金は超微細結晶粒を有する合金が好ましく、特に結晶粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。即ち、結晶粒は可視光領域の波長の値より小さいのが好ましいが、半導体レーザー光の波長の値より小さいものでもよい。

(特性)

本発明の分光反射率可変合金及び記録材料は、可視光領域における分光反射率を同一温度で少なくとも2種類形成させることができる。即ち、高温からの急冷によつて形成された結晶構造(組織)を有するものの分光反射率が非急冷によつて形成された結晶構造(組織)を有するものの分光反射率と異なっていることが必要である。

また、急冷と非急冷によつて得られるものの分光反射率の差は5%以上が好ましく、特に10%

を利用して記録、表示、センサー等の素子に使用することができる。

情報等の記録の手段として、電圧及び電流の形での電気エネルギー、電磁波(可視光、輻射熱、赤外線、紫外線、写真用閃光ランプの光、電子ビーム、陽子線、アルゴンレーザー、半導体レーザー等のレーザー光線、熱等)を用いることができ、特にその照射による分光反射率の変化を利用して光ディスクの記録媒体に利用するのが好ましい。光ディスクには、デジタルオーディオディスク(DAD又はコンパクトディスク)、ビデオディスク、メモリーディスク、ディスプレイなどがあり、これらに使用可能である。本発明合金を光ディスクの記録媒体に使用することにより再生専用型、追加記録型、書換型ディスク装置にそれぞれ使用でき、特に書換型ディスク装置においてきわめて有効である。

本発明合金を光ディスクの記録媒体に使用した場合の記録及び再生の原理の例は次の通りである。まず、記録媒体を局部的に加熱し該加熱後の急冷

によつて高温度領域での結晶構造を低温度領域で保持させて所定の情報を記録し、又は高温相をベースとして、局部的に加熱して高温相中に局部的に低温相によつて記録し、記録部分に光を照射して加熱部分と非加熱部分の光学的特性の差を検出して情報を再生することができる。更に情報として記録された部分を記録時の加熱温度より低い温度又は高い温度で加熱し記録された情報を消去することができる。光はレーザ光線が好ましく、特に短波長レーザが好ましい。本発明の加熱部分と非加熱部分との反射率が500nm又は800nm付近の波長において最も大きいので、このような波長を有するレーザ光を再生に用いるのが好ましい。記録、再生には同じレーザ源が用いられ、消去に記録のものよりエネルギー密度を小さくした他のレーザ光を照射するのが好ましい。

また、本発明合金を記録媒体に用いたディスクは情報が記録されているか否かが目視で判別できる大きなメリットがある。

表示として、特に可視光での分光反射率を部分

造を有する領域と前記第2の温度での結晶構造を有する領域とで異なつた分光反射率を形成させることを特徴とする分光反射率可変合金の製造法にある。

更に、本発明は固体状態で室温より高い第1の温度と該第1の温度より低い第2の温度で異なつた結晶構造を有する前述した化学組成の合金表面の全部に、前記第1の温度から急冷して前記第2の温度における結晶構造と異なる結晶構造を形成させ、次いで前記合金表面の一部を前記第2の温度に加熱して前記第2の温度における結晶構造を有する領域を形成し、前記急冷されて形成された結晶構造を有する領域と前記第2の温度における結晶構造を有する領域とで異なつた分光反射率を形成させることを特徴とする分光反射率可変合金の製造法にある。

第1の温度からの冷却速度は 10^3 °C/秒以上、より好ましくは 10^4 °C/秒以上が好ましい。

(発明の実施例)

(実施例1)

的に変えることができるので塗料を使用せずに文字、図形、記号等を記録することができ、それらの表示は目視によつて識別することができる。また、これらの情報は消去することができ、記録と消去のくり返し使用のほか、永久保存も可能である。その応用例として時計の文字盤、アクセサリなどがある。

センサーとして、特に可視光での分光反射率の変化を利用する温度センサーがある。予め高温相に変る温度が分っている本発明の合金を使用したセンサーを測定しようとする温度領域に保持し、その過冷によつて過冷相を保持させることによつておおよその温度検出ができる。

(製造法)

本発明は、固体状態で室温より高い第1の温度と該第1の温度より低い第2の温度とで異なつた結晶構造を有する前述した化学組成の合金表面の一部に、前記第1の温度より急冷して前記第2の温度における結晶構造と異なる結晶構造を有する領域を形成し、前記急冷されて形成された結晶構

Ag-7.5wt%AsにTi, Ta, Cr, Zn, In, Sb, Laを2重量%単独添加した合金を、真空高周波誘導炉で溶解しインゴットとした。このインゴットは黄金色であつた。このインゴットを溶融し、その溶湯を高速度回転する単ロールの表面又は多ロールのロール間に注湯急冷することによりリボン状の箔を製造した。前者は直径300mmのCu製ロール(表面はCrメッキ)、後者は直径120mmのCu-Be製ロールであり、ロールを周速10~20m/sに設定した。母合金溶解には石英製ノズルを用い、1チャージ10g前後を溶解、急冷して幅5mm、厚さ40μm、長さ数mのリボン状箔を作製した。このリボンの室温での色調は薄黄金色であつた。このものの一部分を210°Cで1分間加熱した所、室温で銀白色を示した。これらの色調について分光反射率を測定した。

薄黄金色と銀白色の分光反射率が大きい所で約15%の差が見られた。従つて、両者の色別が可能である。これらの色調は室温でいずれも永久保

存可能である。更に、このことはレーザによる局部的な加熱によつて銀白色基地に薄黄金色による信号、文字、記号等の情報を記憶させることが可能であることを示すものである。また、逆の薄黄金色基地に銀白色による信号等の情報の記録が可能である。

(実施例2)

スパッタ蒸着法により製作した薄膜で色調の可逆的变化を確認した。実施例1で作製したインゴットから直径100mm、厚さ5mmの円板を切り出しスパッタ装置用のターゲットとした。スパッタ蒸着基板としてはガラス板(厚さ0.8mm)を用いた。スパッタ膜を蓄込み、消去時での加熱酸化、基板からの剥離などを防止するためその表面に SiO_2 の保護膜(厚さ30nm)を蒸着によつて形成させた。合金膜の蒸着にはDC-マグネトロン型を、 SiO_2 膜にはRF型のスパッタ法をそれぞれ使用した。スパッタ出力は140~200W、基板温度は室温の条件に設定した。容器内は10⁻⁴Torr程度まで真空排気後、Arガスを5~

30mTorr導入して薄膜を作製した。膜厚は SiO_2 膜は30nm程度とし、合金膜厚を0.05~10 μm の種々の厚さのものを作製した。以上のようなスパッタ蒸着条件で作製した合金膜(膜厚300nm)の結晶粒は超微細であり、粒径は約30nmと超微細であり、記録、再生、消去における結晶粒の影響は全くないと考えられる。蒸着されたままの合金膜は薄黄金色であつた。

スパッタリング法によつて作製したいくつかの合金膜について210℃で1分加熱し、銀白色に変えた後、Arレーザによる加熱・冷却を利用して蓄込み、消去を行なつた。Arレーザは連続発振である。試料を手動移動ステージの上に設置し、試料を移動させてレーザ光を膜表面に焦点を合せ走査させた。レーザ光を照射させた部分は薄黄金色に変化し、斜線のように蓄込みさせた。点線部分も同様である。蓄込みはスポット径10 μm の200mWのArレーザ光を走査させた跡である。合金膜はあらかじめ基板ごとに銀白色になる熱処理を施してある。次にレーザ光の焦点を膜表面か

ら若干ずらし、レーザの出力密度を低くして走査させた。その結果、元の薄黄金色は消去され銀白色に変化した。以上の結果から薄膜状態の合金においても色調変化による記録、消去が可能であることが確認された。この蓄込み、消去は何回でも繰返しが可能であることが確認された。

室温で前述の作製したままの全面が薄黄金色の試料にArレーザの出力を50mW程度にして、走査させた。Arレーザ走査部は室温において銀白色に変化し、基地の薄黄金色と識別でき、記録が可能ながわかつた。

その後全体を210℃に1min加熱すると、薄黄金色の部分は銀白色に変化し、室温では全面銀白色を呈し、消去可能なことがわかつた。

(実施例3)

実施例1で製造したインゴットを粉末にしてその色調変化を調べた。インゴットを機械的に切削後、その切り粉を粉碎した。インゴットは脆いため切り粉状態でかなり細かな粉状となるが、これをさらに粉碎し100メッシュ程度とした。粉

砕したままの状態では銀白色であるが、これを450℃で1分加熱後水冷すると薄黄金色に変化することが確認された。

更に、インゴットから粉碎した粉末をボールミルを用いて粒径数 μm の粉末にし、有機物に混合してガラス基板を塗布し、非酸化性雰囲気中で焼成し、約100 μm の厚さの合金膜を形成した。この合金膜表面に約30nmの厚さの SiO_2 皮膜を蒸着によつて形成させた。ガラス基板は鏡面研磨したものであり、合金膜を形成後、同様に鏡面研磨したものである。この合金膜を形成したままのものは銀白色を呈しているが、前述と同様にレーザ光を他の相に変態する温度に照射することにより薄黄金色に変化することが確認された。

【発明の効果】

本発明は光等の熱エネルギーにより結晶-結晶間相変化に基づく分光反射率可変な合金が得られる。

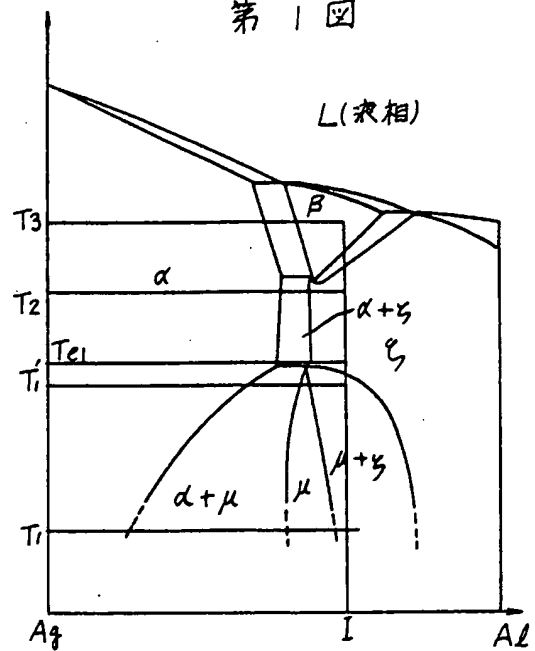
図面の簡単な説明

第1図はAg-Au合金の相変態に伴う結晶構

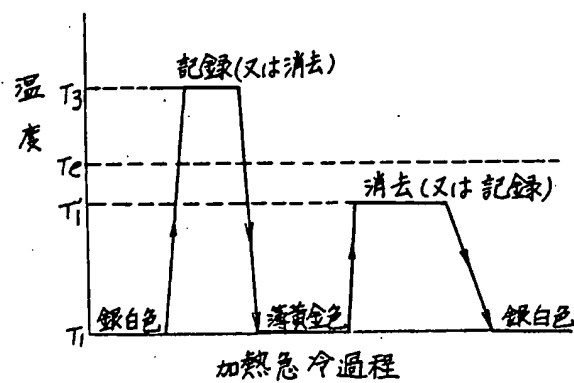
造の変化を示す模式的二元系合金状態図、第2図
は本発明合金を用いて情報の記録及び消去の原理
を示す図である。

代理人 弁理士 高橋明夫

第1図



第2図



第1頁の続き

⑦発明者 中村 満夫 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究
所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.